

Abstract attached

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-57865

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 11/00

B 41 M 5/00

C 09 D 11/02

11/10

識別記号

P S Z

A

P T F

A

P T G

B

P T H

C

P T S

序内整理番号

6917-4J

8305-2H

6917-4J

6917-4J

6917-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全14頁)

⑮ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平2-168397

⑰ 出 願 平2(1990)6月28日

⑱ 発明者 菅 祐子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 発明者 斎藤 恵美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑳ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 代理人 弁理士 吉田 勝廣

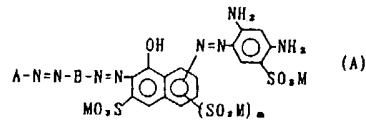
日月 系田

1. 発明の名称

インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク。



(但し式中 A 及び B は置換基を有していてもよい  
ベンゼン環又はナフタレン環を表し、m は 0 又は  
1 を表し、M はアルカリ金属又はアンモニウム又  
は有機アンモニウムを表す。)

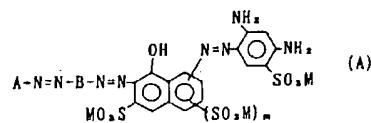
(2) 染料の含有量が0.5～2.0重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(3) 脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項1に記載のインク。

(4) 脂肪族一価アルコールの含有量が3～15重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(5) 多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルの含有量が10～50重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(6) インクに熱エネルギーを付与して微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるものであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。



(但し式中 A 及び B は置換基を有していてもよい  
ベンゼン環又はナフタレン環を表し、m は 0 又は  
1 を表し、M はアルカリ金属又はアンモニウム又  
は有機アンモニウムを表す。)

(7) 記録方法がオンデマンドタイプの記録方法  
である請求項 6 に記載のインクジェット記録方  
法。

(8) 染料の含有量が 0.5 ~ 2.0 重量% の範  
囲にある請求項 6 に記載のインクジェット記録方  
法。

(9) 脂肪族一価アルコールがエチルアルコール  
である請求項 6 に記載のインクジェット記録方  
法。

(10) 脂肪族一価アルコールの含有量が 3 ~  
15 重量% の範囲にある請求項 6 に記載のインク  
ジェット記録方法。

性染料は本来耐光性が劣る為、記録画像の耐光性  
が問題になる場合が多い。

又、染料が水溶性である為に、記録画像の耐水  
性が問題となる場合が多い。即ち、記録画像に  
雨、汗、或いは飲食用の水がかかったりした場  
合、記録画像が潰んだり、消失することがある。

一方、ボールペン等の染料を用いた文房具にお  
いても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水性  
の問題を解決する為に、種々の文房具用水性顔料  
インクの提案がなされている。水性顔料インク実  
用化の為、分散安定性、ベン先でのインクの固化  
防止、ボールペンのボールの摩耗防止が検討され  
ている。

例えば、特開昭 61-246271 号公報には、水溶性樹脂として親水性付加重合性単量体と  
スチレン及び/又はスチレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩  
もしくは金属塩を使用することにより、分散安定  
性及び耐乾燥性を改良した筆記具用インク組成物  
が開示され、特開昭 62-72774 号公報に

(11) 多価アルコール及び/又はそのアルキル  
エーテルの含有量が 1.0 ~ 5.0 重量% の範囲にあ  
る請求項 6 に記載のインクジェット記録方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はとりわけインクジェットプリンターに  
適したインクに関し、更に詳しく述べて記録ヘッド  
のオリフィスから熱エネルギーの作用によってイ  
ンクを飛翔させて記録を行なうインクジェット記  
録方法に関する。

#### (従来の技術)

インクジェット記録方法は、記録時の騒音の發  
生が少なく、又、カラー化対応が容易で、更に  
は、高集積ヘッドを使用することにより、高解像  
度の記録画像が高速で得られるという利点を有し  
ている。

インクジェット記録方法では、インクとして各  
種の水溶性染料を水又は水と有機溶剤との混合液  
に溶解させたものが使用されている。しかしながら、  
水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶

は、ポリシロキサンを使用することにより、吐出  
ダウン現象が起こらず、インク切れ現象が起こら  
ないボールペン用水性顔料インクが開示されてい  
る。

#### (発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、従来のカーボンブラックを使用  
した顔料インクをインクジェット記録に使用した  
場合、印字物の堅牢性は染料インクを用いたもの  
に比べ格段に改良されることは前述した通りであ  
るが、その後の研究によりインクジェット記録の  
特徴の一つである印字物の濃度が染料インクを用  
いて印字したものより劣るという不都合が生じ  
た。

又、印字濃度を上げる為には顔料濃度を高くす  
ることが考えられるが、高濃度の顔料インクをイ  
ンクジェットプリンターに使用した場合、吐出  
安定性に著しい障害を起こすという欠点があっ  
た。

又、顔料インクという分散系をインクジェット  
記録に使用する場合、長時間の放置によるヘッド

### 特開平4-57865 (3)

先端での固化防止は重要な技術課題であり、インクの組成は、信頼性ある顔料インクを設計する上で重要なポイントである。

更に、従来の顔料インクの中には、比較的短時間での吐出性には優れるものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間に渡って連続吐出を行った場合には吐出が不安定になり、ついには吐出しなくなるという問題が生じている。

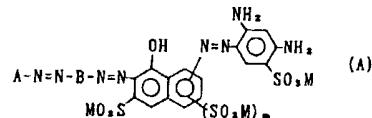
そこで、本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解消し、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行なうことが出来るインク及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

更に本発明の目的は、記録画像の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性、耐マーカー性に優れ、しかも記録画像の濃度が高いインクを提供することにある。

#### (問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、カーボンブラック、水溶性樹

脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク、及び上記インクに熱エネルギーを付与して微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法である。



(但し式中A及びBは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、mは0又は1を表し、Mはアルカリ金属又はアンモニウム又は有機アンモニウムを表す。)

#### (作用)

本発明のインクは、熱エネルギーを用いたインクジェットプリンターにとりわけ適した諸性質を有している。

熱エネルギーを用いたインクジェット記録方法は、薄膜の発熱抵抗体上でのインクの膜沸騰による発泡現象を吐出エネルギー発生源として利用しており、染料を用いたインクによって実用化されている。

この方式では、1信号当たり $3\text{ }\mu\text{sec} \sim 12\text{ }\mu\text{sec}$ という極めて短い時間ではあるが、薄膜の発熱抵抗体上のインク層は最高到達温度で $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 或はそれ以上の温度になると推定されている。その為、インクの熱安定性は吐出安定性を付与する為に極めて重要な要件である。

本発明者は、熱エネルギーを利用したインクジェット記録に、文房具用に提案されている様な顔料インクをそのまま使用すると吐出に著しい障害を起す原因を調査した結果、いくつかの要因を見い出した。

一つはこうした文具用インクにパルスを印加すると、その熱の作用により薄膜の発熱抵抗体に堆積物が出来、インクの発泡が不完全になる為に吐出の乱れや不吐出が発生することである。

更には、薄膜抵抗体上に堆積物が発生していないても発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに応答出来ないで不吐出が発生する場合である。

つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させる為には、インクが薄膜の発熱抵抗体上で所望の体積で発泡し、更に、所望の時間で発泡と消泡を繰り返すことが出来る性能を有していかなければならない。

しかしながら、従来の文房具用インクではそれらの性能を満足していない為、インクジェット記録装置に充填し記録を行わせると上記の様な種々の不都合なことが起こる。

そこで本発明者は水性顔料インクで熱的に安定で、しかも最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、インクに含有される顔料に未吸着の水溶性樹脂の量を2重量%以下、より好ましくは1重量%以下とし、水溶性有機溶剤として多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを併用することにより、薄膜の発熱抵抗体上においてインクがどの様な駆

動条件でも正確に発泡し、更に長期に渡っても発熱抵抗性上に堆積物を発生しないことを見出した。

更に、安定吐出を維持しながら記録画像の濃度を高くする為には、前記した特定の染料が適していることを見出し本発明を完成したのである。

尚、本発明でいう溶解している水溶性樹脂とは、インク中で顔料に吸着していない液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。

#### (好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用されるカーボンブラックは、市販品として入手出来るもの他に、カーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したもの、グラフトカーボン等も使用可能である。

カーボンブラックの含有量は、構造により異なるが、インク全重量に対して3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いられる。

分散剤としては顔料分散に用いられる水溶性樹

脂が使用出来、かかる水溶性樹脂としては好みくは、酸価が50~300、より好ましくは70~250の樹脂を使用する。

顔料と水溶性樹脂との結合は疎水結合である為、樹脂の酸価が大きい（つまり親水性が強すぎる）と樹脂が顔料表面に期待通りに吸着され得ず、顔料溶液中の未吸着樹脂分が多くなってしまう。一方、樹脂の酸価が小さい（つまり親水性が低い）と樹脂が水に溶解しなくなる。

尚、本発明でいう樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量 (mg) で表される。

具体的に使用可能な樹脂は、アミン或は塩基を溶解させた水溶液に可溶であるものならどんなものでも使用可能で、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリ

ル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、或は、これらの塩、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子或いはこれらの混合物等が挙げられる。

これらの水溶性樹脂の含有量は、用いる顔料と水溶性樹脂の種類によっても異なるが、インク中で顔料に吸着していない水溶性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下にする量であればよく、顔料と水溶性樹脂との比率が重量比で3:2~10:1、好ましくは3:1~10:1、より好ましくは10:3~10:1になる量が好ましい。

本発明で用いる多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルとしては、ポリエレンジリコール、ポリプロピレンジリコール等のポリアルキレンジリコール類；エチレンジリコール、ブロビレンジリコール、ブチレンジリコール、トリエ

チレンジリコール、1,2,6-ヘキサトリオール、チオジグリコール、ヘキシレンジリコール、ジエチレンジリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレンジリコール類；グリセリン；エチレンジリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレンジリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンジリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

これらの多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルの含有量は10~50重量%、より好ましくは20~40重量%の範囲であり、含有量が10重量%未満ではノズル先端での目詰まりを防止するのに十分ではなく、50重量%を超えると、印字物の印字品位が低下する。

脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert

特開平4-57865 (5)

4-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類が挙げられる。

この中でもエチルアルコールはインクの吐出安定性を大幅に向上させるので、とりわけ好ましいものである。

脂肪族一価アルコールの含有量は3～15重量%、好ましくは3～10重量%の範囲であり、含有量が3重量%未満ではプリンターの駆動条件の変化に対して常に安定した吐出を得ることは出来ず、15重量%を超えると印字物の印字品位が損なわれる傾向にある。

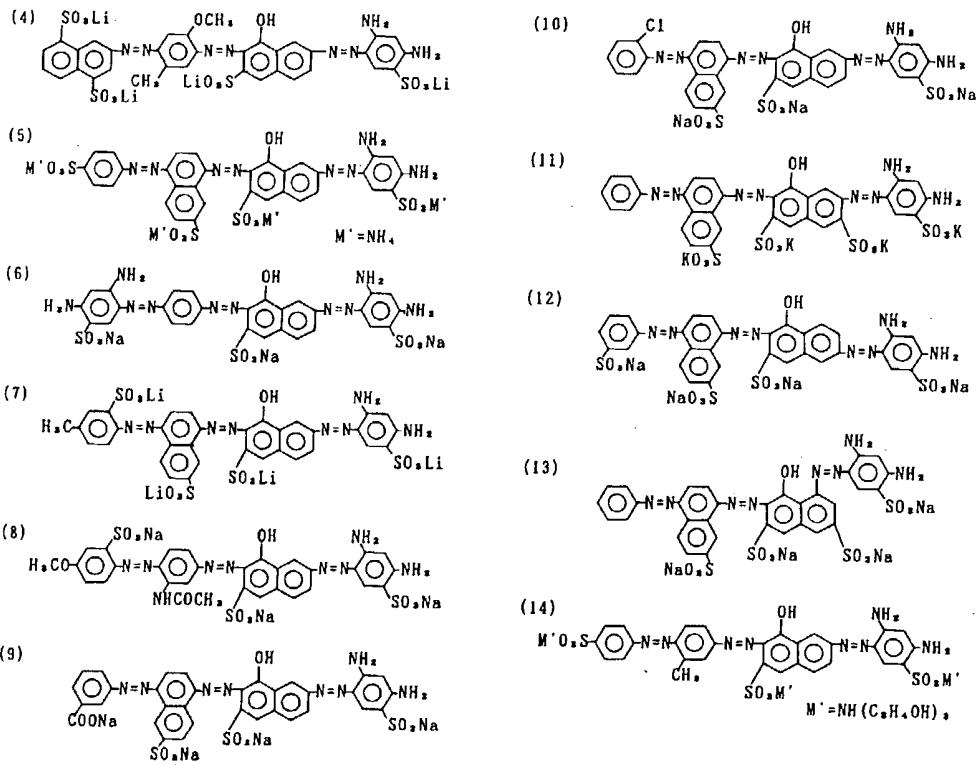
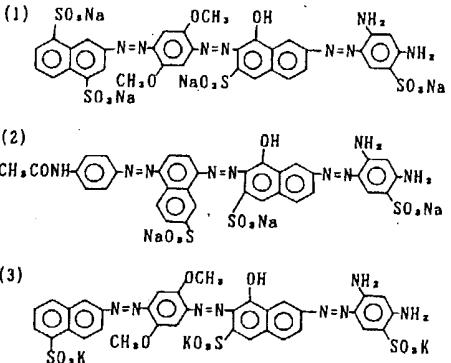
水の含有量は10～60重量%、より好ましくは10～50重量%の範囲である。

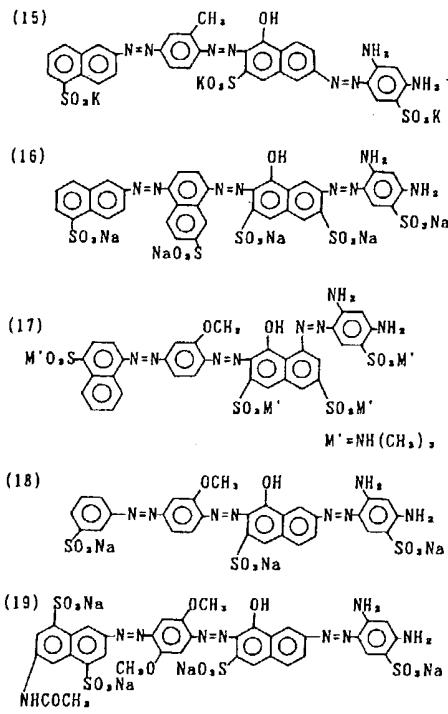
本発明で用いる一般式(A)で表わされる染料は発色性の良好な染料であり、前記一般式(A)におけるA又はBの置換基としては、SO<sub>3</sub>M基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アミノ基、低級アルキルカルボニルアミノ基、COOM基、ハロゲン原子等が挙げられる。尚、ここで云う低級と

は炭素数1～4を意味する。又、Mとしてはアルカリ金属、アンモニウム、置換基を有していてもよいアルキルアンモニウム基が挙げられる。

本発明においてより好ましい染料は、AがSO<sub>3</sub>M基で置換されたナフチル基を、Bが低級アルキル基及び/又は低級アルコキシ基で置換されたフェニル基を、Mがリチウム又はナトリウムを、mが0又は1である染料である。

好ましい具体例を以下に示す。





本発明で使用する染料は、例えば、細田豊著「新染料化学」(昭和48年12月21日発行)技

報第397頁27行～第398頁19行等に記載に従い、以下の方法で得られる。

下記一般式 (II)

$A-NH_2$  (II)

(式中 A は前記定義に同じ)

で示されるアミン類を塩酸、硫酸等の鉛酸中で亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、下記一般式 (III)

$H-B-NH_2$  (III)

(式中 B は前記定義に同じ)

で示されるアミン類とカップリングすることにより、下記一般式 (IV)

$A-N=N-B-NH_2$  (IV)

(式中 A 及び B は前記定義に同じ)

で示されるモノアゾ化合物を得る。

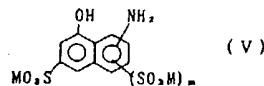
得られたモノアゾ化合物を塩酸、硫酸等の鉛酸中で亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、下記一般式 (V)

耐光性の低下を招く。

本発明のインクを構成する主要成分は以上の通りであるが、その他必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防腐剤等を使用してもよい。

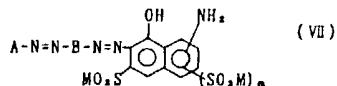
使用可能な水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、シアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

界面活性剤としては、脂肪族塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用出来



(式中 m 及び M は前記定義と同じ)

で示されるナフトール類とカップリングすることにより、下記一般式 (VI)



(式中 A、B、M 及び m は前記定義と同じ)

で示されるジスアゾ化合物を得る。

このジスアゾ化合物を塩酸、硫酸等の鉛酸中或いは酢酸等の有機酸中、亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、メタフェニレンジアミンスルホン酸とカップリングすることにより本発明で使用する前記染料が得られる。

一般式 (A) の化合物のインク中の含有量は、0.5～2.0重量%が好ましく、0.5重量%未満では発色剤としての効果はなく、2.0重量%を超えると印字物の堅牢性、とりわけ耐水性、

特開平4-57865 (7)

る。

その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01~5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は35 dyne/cm以上になる様に界面活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明の様な記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ（記録紙上でのインク滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

又、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸が挙げられる。

本発明のインクの作成方法としては、始めに、分散樹脂、アミン又は塩基、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、こ

の分散液に上記で挙げた様な成分を含み染料を完全に溶解した溶液を加え、攪拌しインクとする。

とりわけ未吸着樹脂量を2重量%以下にする為には、作成方法において、樹脂、アミン又は塩基及び水を含む水溶液を60°C以上、30分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミン又は塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン又は塩基量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミン又は塩基の量は以下の式によって求められる。

$$\text{アミン又は塩基の量 (g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times 735 \text{ 又は 塩基の分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000}$$

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。

このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するも

のである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

又、分散液に添加される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤が好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル等が挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、バールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサ

イズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、又、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級する等の手法が用いられる。又は、それらの組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る未吸着樹脂の量を測定する方法としては、超遠心機等を用いて顔料分と顔料に吸着された樹脂分を沈殿させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon、全有機炭素計) や、重量法（上澄みを蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法）等が好適に用いられる。

本発明のインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般的の筆記具用としても使用出来ることはいうまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネル

## 特開平4-57865(8)

ギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。

その主要部であるヘッド構成例を第1-a図、第1-b図及び第2図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱低抗体層18、蓄熱層19、アルミニ等の放熱性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス(微細孔)22まで來ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15の上に示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小

溝24となり、被記録材25に向かって飛翔する。第2図には第1-a図に示すヘッドを多段並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第1-a図に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

尚、第1-a図は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、第1-b図は第1-a図のA-B線での切断面である。

第3図に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。

第3図において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出

口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と滑動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続(不図示)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は

不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了などでホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動

## 特開平4-57865 (9)

は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させた

インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内部を大気に連通させる為の大気連通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

### (実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りがない限り重量基準である。

#### 実施例1

##### (顔料分散液の調製)

スチレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル共重合体(酸価155、平均分子量13000)	5部
モノエタノールアミン	2部

##### (インクの作成)

上記分散液	40部
具体例(1)の染料	1.5部
グリセリン	5部
エチレングリコール	3部
エタノール	5部
ジエチレングリコール	10部
イオン交換水	35.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

#### 実施例2

実施例1の組成で具体例(1)の染料の1.5部の代わりに、この染料を塩酸溶液で酸析処理した後、水酸化リチウムで中和した溶液を乾燥固化し、目的に染料とした。この染料1.5部を用いて実施例1の条件で分散及び遠心分離を行い、黒色の本発明のインクを得た。

#### 実施例3

イオン交換水 63部  
エチレングリコール 5部  
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88、三菱化成㈱製)20部、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機: パールミル(アシザワ㈱製)  
粉碎メディア: ガラスビーズ(0.8~1.2mm径)

粉碎メディアの充填率: 50% (体積)

吐出速度: 100mℓ/min.

更に遠心分離処理(12000rpm、15分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

## (顔料分散液の調製)

ローメチルスチレン- $\alpha$ -スチレン-アクリル酸共重合体 (酸価 195、平均分子量 17000)

4 部

アミノメチルプロパノール

2 部

イオン交換水

6.5, 5 部

ジエチレングリコール

5 部

ニッコール BL-9EX (日光ケミカルズ  
製)

0.5 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで 70℃に  
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に  
カーボンブラック (MA-100、三麦化成㈱  
製) 16 部、エタノール 7 部を加え、30 分間ブ  
レミキシングを行った後、下記の条件で分散処理  
を行った。

分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械㈱  
製)

粉碎メディア：ジルコニウムビーズ (1 mm  
径)

粉碎メディアの充填率：50% (体積)

粉碎時間：5 時間

更に遠心分離処理 (12000 rpm, 20  
分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とし  
た。

## (インクの作成)

上記分散液 50 部

具体例 (4) の染料 1, 5 部

グリセリン 5 部

ジエチレングリコール 7, 5 部

エタノール 1, 5 部

ポリエチレングリコール (PEG 300) 5 部

イオン交換水 2.9, 5 部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、  
攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所  
定の分量添加し、1 時間攪拌して本発明のインク  
を得た。

## 実施例 4

## (顔料分散液の調製)

スチレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル共  
重合体 (酸価 165、平均分子量 8200)

モノエタノールアミン 7 部  
イオン交換水 3 部

エチレングリコール 6.0 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで 70℃に  
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶  
解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ  
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を  
予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を  
調製してもよい。この溶液にカーボンブラック  
(MCF-88、三麦化成㈱製) 20 部、エタ  
ノール 5 部を加え、30 分間ブレミキシングを行  
った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械㈱  
製)

粉碎メディア：ジルコニウムビーズ (2 mm  
径)

粉碎メディアの充填率：40% (体積)

粉碎時間：3 時間

更に遠心分離処理 (12000 rpm, 20

分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とし  
た。

## (インクの作成)

上記分散液 40 部

具体例 (6) の染料 1, 5 部

ジエチレングリコール 12, 5 部

エタノール 1, 5 部

ポリエチレングリコール (PEG 300) 5 部

イオン交換水 3.9, 5 部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、  
攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所  
定の分量添加し、1 時間攪拌して本発明のインク  
を得た。

## 実施例 5

## (顔料分散液の調製)

スチレン-アクリル酸-メタクリル酸メチル共  
重合体 (酸価 180、平均分子量 10000)

6 部

モノエタノールアミン 2 部

イオン交換水 6.4 部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88、三菱化成製)20部、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械㈱  
製）

粉碎メディア：ガラスピース(1mm径)

粉碎メディアの充填率：50%（体積）

粉碎時間：3時間

更に遠心分離処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液 50部

具体例(5)の染料

1. 5部

ジエチレングリコール

12. 5部

エタノール

1. 5部

ポリエチレングリコール(PEG300) 5部

イオン交換水

29. 5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

## 実施例6

(顔料分散液の調製)

ステレンーアクリル酸-メタクリル酸ブチル共重合体(酸価179、平均分子量18000)

2部

モノエタノールアミン

2部

イオン交換水

70部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ

とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88、三菱化成製)16部、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械㈱  
製）

粉碎メディア：ジルコニウムピーズ(1mm  
径)

粉碎メディアの充填率：50%（体積）

粉碎時間：5時間

更に遠心分離処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液 30部

具体例(3)の染料 1. 5部

グリセリン 5部

ジエチレングリコール 7. 5部

イソプロピルアルコール 1. 5部

ポリエチレングリコール(PEG300) 5部

イオン交換水 29. 5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

## 比較例1

上記実施例1の組成において染料を除外し、更にカーボンブラックの濃度を12部とし分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

## 比較例2

上記実施例2の組成において染料をダイレクトブラック19に変更し分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

## 比較例3

上記実施例1の組成においてエタノールを除外して分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

上記実施例及び比較例のインクを夫々用いて、

熱エネルギーを付与してインクを吐出させるオンドマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置（キヤノン社製、キヤノワード α-50）を用いて下記に検討を行った。その結果を下記第1表に示す。

T<sub>1</sub> ; 印字物の堅牢性  
(耐光性)

上記インクを用いて作成した印字サンプルをキセノンフェードメーター（ブラックパネル63°C、湿度75%）に100時間曝露し、処理前後の色度の変化（色差；処理前後のCIE L\*a\*b表色法による色度の変化の色度座標上での距離）を測定する。

(耐水性)

印字サンプルを水道水に5分間浸し、処理前後の印字物の光学濃度の変化を測定する。

(耐マーキング性)

印字サンプルの上を市販のマーキングペン（蛍光ペン）を用いてなぞり、印字物の汚染度合いを評価する。

○：印面において尾引き等の汚れが全くない。

×：印面において尾引きがひどく、印字物の汚染がひどい。

T<sub>2</sub> ; 印字物の光学濃度

印字物をマクベス濃度計（RD918）を用いて測定。

T<sub>3</sub> ; プリント一時停止後の再プリント時の目詰り

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して英数文字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で10分間放置した後、再び英数文字を印字して文字のカスレ、欠け等の不良箇所の有無により判定した（20±5°C、50±10%RHの条件にて放置）。

○：1文字目から不良箇所なし。

△：1文字目の一部がカスレ又は欠ける。

×：1文字目が全く印字出来ない。

T<sub>4</sub> ; プリント長期停止後の再プリント時の目詰り回復性

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して英数文字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で7日間放置した後、ノズル目詰りの回復操作を行い、文字のカスレ、欠け等のない正常な印字が可能となる迄の回復操作回数を判定した（60°C、10±5%RHの条件にて放置）。

○：1乃至5回の回復操作で正常な印字が可能。

△：6乃至9回の回復操作で正常な印字が可能。

×：11回以上の回復操作で正常な印字が可能。

T<sub>5</sub> ; 吐出安定性

5°C及び40°Cにおいて連続吐出を行い、不吐出の発生する時間を測定した。

T<sub>6</sub> ; 得られたインクを超高速冷却遠心機（ベックマン社製）で55000 rpm、5時間遠心処理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を沈殿させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥機

にて（60°C、24時間）乾燥固化する。この樹脂量の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂濃度とする。

評価結果を下記第1表に示した。表中の評価について、T<sub>1</sub>の耐光性については、夫々の色差の結果を、耐水性については処理前後の印字物の濃度から計算した色素残存率を、T<sub>4</sub>においては印字物の反射濃度を記載した。

（以下余白）

第1 図

	T <sub>1</sub>			T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
	耐光性	耐水性	耐マーカー性					
実施例1	1.5	96%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.2
実施例2	1.3	94%	○	1.31	○	○	25時間以上 50時間以上	0.3
実施例3	1.5	95%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.3
実施例4	1.6	97%	○	1.34	○	○	25時間以上 50時間以上	0.4
実施例5	1.5	96%	○	1.34	○	○	25時間以上 50時間以上	0.7
実施例6	1.4	97%	○	1.35	○	○	25時間以上 50時間以上	0.02
比較例1	0.3	100%	○	1.15	○	○	25時間以上 50時間以上	0.1
比較例2	0.5	100%	○	1.19	○	△	8時間 30時間	0.2
比較例3	1.4	98%	○	1.28	○	○	安定吐出せず 安定吐出せず	0.3

(印字に使用した紙：ゼロックス4024紙、T<sub>6</sub>：上段5°C、下段40°C)

## 6.3 : インク吸収体

## 6.4 : 吐出回復部

## 6.5 : 記録ヘッド

## 6.6 : キャリッジ

特許出願人 キヤノン株式会社  
 代理人 弁理士 吉田勝 広告部  
吉田勝  
広告部

## (発明の効果)

本発明によれば、印刷物の堅牢性に優れ、更に印字濃度の高い印刷物を提供することが出来るインクが提供され、又、長時間吐出させても常に安定した吐出が得られ、プリンターの目詰りを生じにくく、保存安定性にも優れたインクが提供される。

## 4. 図面の簡単な説明

第1-a図、第1-b図はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

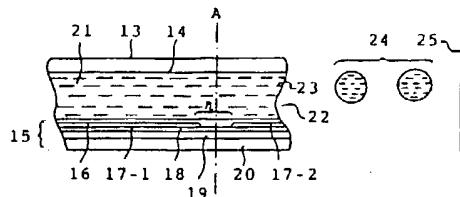
第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。

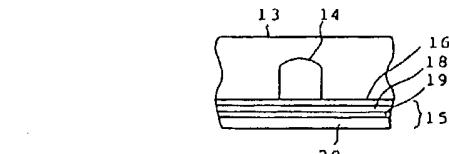
## 6.1 : ワイビング部材

## 6.2 : キャップ

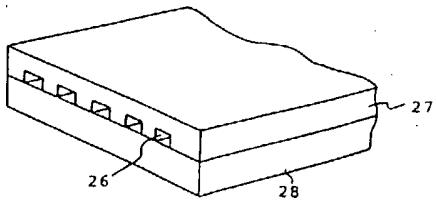
第1-a図



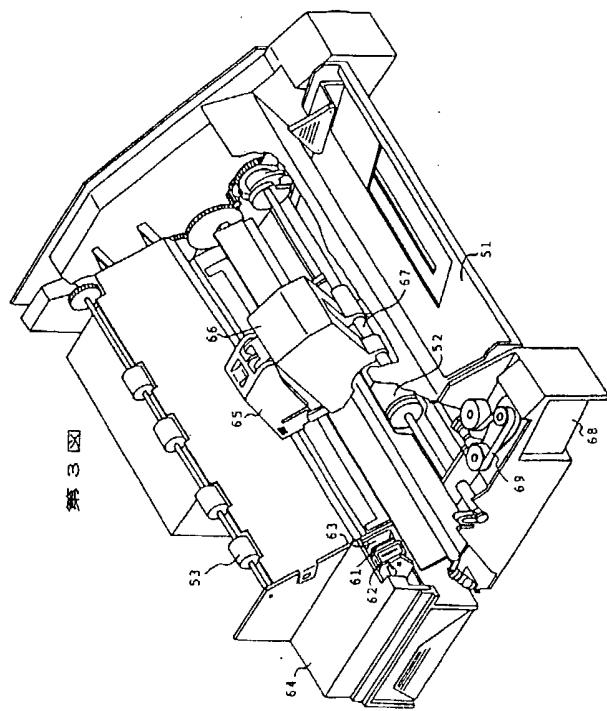
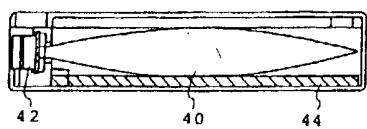
第1-b図



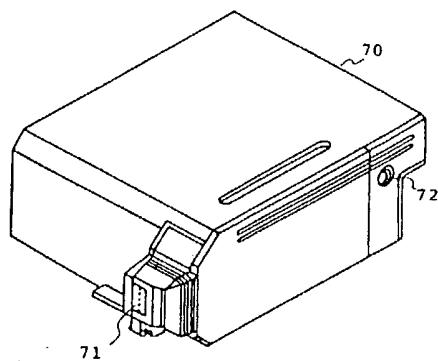
第2図



第4図



第5図



[First Hir](#) . . . [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)  
[End of Result Set](#)

[Generate Collection](#)  [Print](#)

L5: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 25, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-111501

DERWENT-WEEK: 199723

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink useful for ink jet printer - comprises carbon@ black, water soluble resin, poly:hydric alcohol and/or its alkyl:ether, aliphatic mono:hydric alcohol, water and dye

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
CANON KK	CANO

PRIORITY-DATA: 1990JP-0168397 (June 28, 1990)

[Search Selected](#)  [Search All](#)  [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">JP 04057865 A</a>	February 25, 1992		013	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04057865A	June 28, 1990	1990JP-0168397	

INT-CL (IPC): B41M 5/00; C09D 11/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04057865A

BASIC-ABSTRACT:

The ink comprises a C black, a water soluble resin, a polyhydric alcohol and/or its alkylether an aliphatic monohydric alcohol and water in which the amt. of the water soluble polymer dissolved is up to 2 wt.% and a dye of formula (A), where A, B = benzene, naphthalene ring which may have a substituent, M = alkali metal, ammonium, organic ammonium, m = 0, 1.

Pref. the content of the dye is 0.5-20 wt%. The aliphatic monohydric alcohol is ethylalcohol. The content of the aliphatic monohydric alcohol is 3-15 wt.%. The content of the polyhydric alcohol and/or its alkylether is 10-50 wt.%. The ink is used for an ink jet recording method using heat energy.

USE/ADVANTAGE - The ink does not solidify after leaving for long time when used for an ink jet printer, exhibits durability and high concn. of the printed matter, and is capable to jet stably at even if fluctuation of the driving condition and long time driving.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: INK USEFUL INK JET PRINT COMPRISE CARBON@ BLACK WATER SOLUBLE RESIN POLY HYDRIC ALCOHOL ALKYL ETHER ALIPHATIC MONO HYDRIC ALCOHOL WATER DYE

DERWENT-CLASS: A97 E21 G02 P75

CPI-CODES: A12-W07D; E21-B07; G02-A04A; G02-A04B;